3) Энергия стационарного состояния зависит от конкретного вида центрального поля и должна быть определена вместе с радиальным множителем в формуле (10.15) в процессе решения уравнения (10.16) или (10.18).

Полезно заметить, что эти выводы справедливы для любого постоянного силового поля с центральной симметрией. Далее их используем для решения конкретной задачи об атоме водорода, задаваясь для радиального уравнения кулоновским потенциалом: $U=-\frac{\varkappa e^2}{r}$.

§ 11. ЗАДАЧА ОБ АТОМЕ ВОДОРОДА

11. 1. Постановка задачи об атоме водорода. Энергия ионизации атома водорода примерно 13,6 эВ, что намного меньше энергии покоя электрона (0,51 МэВ). Следовательно, задача об атоме водорода может решиться в рамках нерелятивистской квантовой механики — выполняется закон сохранения числа частиц, а также можно применять нерелятивистское уравнение Шредингера. Если пренебречь весьма малыми магнитными взаимодействиями, о которых речь пойдет дальше, то можно считать, что электрон находится в поле кулоновской силы электростатического притяжения к ядру. Потенциальная энергия электрона выражается классической формулой

$$U(r)=-\frac{\varkappa e^2}{r}, \tag{11.1}$$

где r — расстояние электрона до ядра, а $\varkappa=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ — постоянная величина. Поле является центрально-симметричным, и мы можем воспользоваться всеми результатами предыдущего параграфа.

При решении задачи об атоме водорода интерес представляет движение электрона по отношению к ядру; ядро считается неподвижным. Это оправдано, так как масса ядра почти в 2000 раз больше массы электрона. Однако для сопоставления теоретически найденных уровней энергии с экспериментальными, измеряемыми с точностью до 8 и более значащих цифр, необходимо учесть, что ядро тоже движется вокруг центра масс атома. Как в классической механике, так и в квантовой учет движения ядра в формулах для динамических параметров системы прост; нужно лишь заменить в уравнениях движения массу электрона на приведенную массу:

$$\mu=\frac{m_e M_p}{m_e+M_p}$$

(о классической задаче двух тел см. ч. I, § 15). Поэтому уравнение Шредингера приведет к формуле энергии электрона, где вместо m стоит μ. Что касается функции состояния, то можно считать, что она характеризует движение электрона относительно ядра в системе, связанной с движущимся в пространстве ядром (подробнее о квантовой задаче двух частиц см. § 14).

Ниже полагаем, что ядро находится в начале координат. Массу электрона — приведенную или обыкновенную — обозначаем через μ.

Угловая часть волновой функции электрона уже известна: это сферическая функция $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Для нахождения радиальной части нужно решить радиальное уравнение (10.16) или (10.18) с кулоновским потенциалом. В данном случае эффективный потенциал имеет вид

$$U_{\text{эф}} = -\frac{\varkappa e^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}.$$

Общий ход кривой $U_{\text{эф}}$ дан на рисунке 5.1. При $r \to 0$ $U_{\text{эф}}$ ведет себя как $\frac{1}{r^2}$, на больших расстояниях функция $U_{\text{эф}}(r)$ приближается к нулю как $\frac{1}{r}$ со стороны отрицательных значений. Для нас наиболее важна область потенциальной ямы. Здесь при отрицательных энергиях движение частицы происходит в ограниченной области пространства и *возможны связанные состояния с дискретными значениями энергии.*

11.2. Решение радиального уравнения. Запишем радиальное уравнение (10.16) с кулоновским потенциалом (11.1):

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E + \frac{\varkappa e^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]R = 0 \qquad (11.2)$$

Для упрощения уравнения перейдем к безразмерной переменной $\rho = \frac{r}{a}$, где $a = \frac{\hbar^2}{\varkappa\mu e^2}$ — постоянная, называемая боровским радиусом. Расчет дает на основании известных констант $\hbar$, μ, $\varkappa$, e следующее ее значение: $a = 0{,}52 \cdot 10^{-8}$ см $\simeq 0{,}5$ Å. Эта величина определяет порядок расстояний в атоме.

Введем также обозначения:

$$\beta^2 = -\frac{E}{Ry}, \quad Ry = \frac{\mu\varkappa^2 e^4}{2\hbar^2}. \qquad (11.3)$$

Постоянная Ry имеет размерность энергии: ее значение $Ry \simeq 13{,}6$ эВ дает порядок энергии электрона в атоме.

Нашей целью является изучение связанных состояний электрона, для которых $E<0$, а $\beta^2>0$, причем β — величина безразмерная и действительная. После подстановки ρ и β в уравнение (11.2) получаем новое уравнение

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho} + \left(-\beta^2 + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)R = 0. \qquad (11.4)$$

Это уравнение и необходимо решить для нахождения искомой радиальной функции в поставленной выше задаче об атоме водорода.

Уравнение является дифференциальным уравнением второго порядка, причем коэффициенты при $\frac{dR}{d\rho}$ и R в нем — функции ρ. Решение таких уравнений с переменными коэффициентами — довольно сложная математическая задача, разрешаемая с помощью метода степенных рядов. Приведем сначала результаты решения (ниже оно прослежено в основных чертах).

Уравнение (11.4) имеет удовлетворяющие необходимому условию квадратичной интегрируемой функции состояния решения, если выполняется равенство

$$n_r+l+1=\frac{1}{\beta}, \tag{11.5}$$

где $n_r=0,\ 1,\ 2,\ldots$ носит название *радиального* квантового числа. Обычно вводится *главное* квантовое число n соотношением

$$n=n_r+l+1, \tag{11.6}$$

откуда с учетом значений l видно, что

$$n=1,\ 2,\ 3,$$

Из формулы (11.5) с учетом (11.6) и обозначения β в формуле (11.3) следует формула энергии:

$$E_n=-\frac{Ry}{n^2}. \tag{11.7}$$

Энергия стационарных состояний квантуется главным квантовым числом n. Оно же входит и в функции стационарных состояний через радиальный множитель — решение уравнения (11.4). Мы записываем его, возвращаясь к исходной переменной r:

$$R_{nl}(r)=\frac{2^{l+1}}{n^{l+2}a^{3/2}}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}\left(\frac{r}{a}\right)^l e^{-\frac{r}{na}}L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right). \tag{11.8}$$

Здесь L — полиномы переменной величины $\frac{2r}{na}$, вычисляющиеся по полиномообразующей формуле: если $\frac{2r}{na}=x$, то

$$L_{n+l}^{2l+1}(x)=\frac{d^{2l+1}}{dx^{2l+1}}\left[e^x\frac{d^{n+l}}{dx^{n+l}}(e^{-x}x^{n+l})\right] \tag{11.9}$$

(они называются полиномами Лагерра).

Функции R_{nl} нормированы на единицу условием

$$\int_0^\infty R_{nl}^2\,r^2dr=1. \tag{11.10}$$

Приведем в качестве примеров радиальные волновые функции для основного и ближайших к нему возбужденных состояний:

$$R_{10}=\frac{2}{a^{3/2}}e^{-\frac{r}{a}},\quad R_{20}=\frac{1}{a^{3/2}\sqrt{2}}e^{-\frac{r}{2a}}\left(1-\frac{r}{2a}\right),$$

$$R_{21}=\frac{r}{2a^{5/2}\sqrt{6}}e^{-\frac{r}{2a}}, \tag{11.11}$$

Можно показать, что радиальные функции имеют $n-l-1$ узлов — пересечений с осью r в интервале $(0, \infty)$.

Проследим за прннципиальными этапами решения радиального уравнения. Прежде чем искать функцию $R(\rho)$ в внде степеиного ряда, обеспечим достаточно «хорошее» поведение решения при $\rho\to\infty$: нужно, чтобы $R(\rho)$ стремилось к нулю.

Если $\rho\to\infty$, то уравненне (11.4) асимптотически стремится к внду

$$\frac{d^2R}{d\rho^2}-\beta^2\rho=0.$$

Это аснмптотическое уравнение нмеет решенне, обращающееся в нуль на бесконечности:

$$R=e^{-\beta\rho}.$$

Далее оно будет прннято во вннмание прн поисках вида решения уравнення (11.4).

Надо также нсключить возможную сингулярность — бесконечно большое значение $R(\rho)$ прн $\rho\to 0$. Еслн $\rho\to 0$, то уравнение (11.4) может быть записано приблнженно:

$$\frac{d^2R}{d\rho^2}\cdot\frac{l(l+1)}{\rho^2}R=0.$$

Это аснмптотическое уравнение имеет два решения:

$$R_1=\rho^{-(l+1)},\ R_2=\rho^l, \tag{11.12}$$

причем первое следует отброснть, так как прн $\rho\to 0$ $R_1\to\infty$.

Итак, аснмптотика решения уравнения (11.4) определяется найденными функциямн. Основываясь на этом, ищем функцию $R(\rho)$ в виде

$$R(\rho)=e^{-\beta\rho}\rho^l f(\rho), \tag{11.13}$$

где $f(\rho)$ — новая неизвестная функция. Подстановка предполагаемого решення (11.13) в уравнеине (11.4) приводит к следующему в нашей цепн уравнению для неизвестной функции $f(\rho)$:

$$\rho\frac{d^2f}{d\rho^2}+2(l+1-\beta\rho)\frac{df}{d\rho}+2(1-\beta-\beta l)f=0. \tag{11.14}$$

Сделаем замену переменных в уравнении (11.14), упрощающую его:

$$x=2\beta\rho.$$

Получается

$$x\frac{d^2f}{dx^2}+(2l+2-x)\frac{df}{dx}+\left(\frac{1}{\beta}-l-1\right)f=0. \tag{11.15}$$

Это уравнение н решаем по методу степенного ряда, т. е. нщем решение в виде

$$f(x)=\sum_{j=0}^{\infty}b_jx^j. \tag{11.16}$$

Подставляя ряд (11.16) в уравнение (11.15), имеем

$$\sum_j j(j-1)b_jx^{j-1}+\sum_j jb_jx^{j-1}(2l+2-x)+\sum_j b_jx^j\left(\frac{1}{\beta}-l-1\right)=0. \tag{11.17}$$

Чтобы ряд (11.16) был решеинем уравнения (11.15), необходимо выполненне равенства (11.17) при всех значениях x, т. е. обращение его в тождество. А последнее возможно, если сумма коэффнциентов при любой степени переменной будет равна иулю.

Выпншем все слагаемые в левой части равенства (11.17), содержащне x^k

($k=0, 1, 2, \ldots$). В первой сумме это слагаемые с $j=k+1$, во второй — с сомножителем $(2l+2)$ — также с $j=k+1$, все остальные члены берем с $j=k$:

$$x^k\left[(k+1)\,kb_{k+1}+2\,(l+1)\,(k+1)\,b_{k+1}-kb_k+\left(\frac{1}{\beta}-l-1\right)b_k\right]=0.$$

Отсюда вытекает условие, которому должны удовлетворять коэффицненты ряда (11.16):

$$b_{k+1}=\frac{k+l+1-\dfrac{1}{\beta}}{(k+1)\,(k+2l+2)}\,b_k. \tag{11.18}$$

Итак, решеине уравнения (11.5) найдено: это бесконечный степенной ряд, коэффициенты которого вычисляются по рекуррентной формуле (11.18), а b_0 берется произвольно и играет роль постоянной интегрнрования. Но аналнз показывает, что ряд (11.16) с коэффицнентамн (11.18) при $x\to\infty$ расходится, и прнтом настолько быстро, что функция $R\,(r)$, задаваемая соотношением (11.13), тоже обращается в бесконечность. Поэтому решенне в внде бесконечного степенного ряда не удовлетворяет физическим условиям — функция состояния электрона должна быть всюду ограниченной и затухающей на бесконечности.

Решения, удовлетворяющне требованиям ограниченности, можно получить из бесконечного ряда: часть его (полином некоторой степени n_r) также является решением уравнения (11.4), так как его коэффнциенты удовлетворяют рекуррентной формуле. Поэтому обрываем ряд на члене $b_{n_r}x^{n_r}$, т. е. $b_{n_r}\neq 0$, а все последующне коэффициенты: $b_k=0$. С помощью формулы (11.18) имеем условне обрыва ряда:

$$n_r+l+1=\frac{1}{\beta}, \tag{11.19}$$

где $n_r=0, 1, 2, \ldots$ иосит названне радиальиого квантового числа.

Далее, как об этом уже говорилось, формула (11.19) прнводит к квантованию энергии. Здесь же покажем, как вычисляются искомые полиномы. Рекуррентная формула с учетом условня (11.19) прнобретает внд

$$b_{k+1}=\frac{k-n_r}{(k+1)\,(k+2l+2)}\,b_k. \tag{11.20}$$

Здесь k — текущий индекс рассчитываемого коэффициеита, а n_r — индекс (и степень) старшего члена. Задаваясь произвольным значением коэффицнента b_0, для каждого n_r находим все коэффнциенты b_k. Запнсываем полином:

$$b_0+b_1x+b_2x^2+\ldots+b_{n_r}x^{n_r}=L^l_{n_r}(x).$$

Он определяется двумя параметрами: n_r н l.

Но есть и другой путь. Если подставить значение β, найденное из условня обрыва ряда (11.19), выраженное через главное квантовое число

$$\frac{1}{\beta}=n$$

в уравнение (11.15), то получим уравнение

$$x\frac{d^2f}{dx^2}+(2l+2-x)\frac{df}{dx}+(n-l-1)\,f=0.$$

Оно может быть сведено к нзвестному в математике уравнению Лагерра, а решение его — полнномы Лагерра $L^{2l+1}_{n+l}(x)$ — определяется сравнительно простой в использовании для вычислений полнномообразующей формулой (11.9), прнведенной выше. Понятно, что они с точностью до постоянного множителя совпадают с ранее рассмотренным $L^l_{n_r}$. (Множитель значения для нас не имеет, так как функцни будут нормироваться.)

Для получеиия окончательного результата — решения раднального уравнення —

надо перейти к первоначальной переменной r с помощью использованных подстановок: $x=2\beta\rho$ и $\rho=\frac{r}{a}$. Отсюда с учетом формул (11.19) и (11.6)

$$x=\frac{2r}{na}.$$

Теперь, предусматривая в решении (11.13) исходного радиального уравнения (11.4) нормировочный множитель N_{nl}, имеем окончательно

$$R_{nl}(r)=N_{nl}\left(\frac{r}{a}\right)^{l} e^{-\frac{r}{na}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right).$$

Эта формула и приведена ранее — (11.8) — с вычисленным нормировочным множителем. Радиальное уравнение решено.

11.3. Итоги решения задачи об атоме водорода. Задача об атоме водорода выше решена в общем виде. На основе полученных результатов можно детально описать стационарные состояния электрона. Они определяются тройкой квантовых чисел n, l и m. Квантовые числа позволяют рассчитать для каждого состояния значения трех физических величин, имеющих одновременно определенные значения. Это энергия, момент импульса и его проекция:

$$E_n=-Ry\frac{1}{n^2},\quad L=\hbar\sqrt{l(l+1)},\quad L_z=m\hbar.$$

Согласно формуле (11.6) $n=n_r+l+1$, т. е. $n\geqslant l+1$. Поэтому при заданном главном квантовом числе орбитальное квантовое число пробегает n разных значений от 0 до $n-1$. При фиксированных n и l может быть $2l+1$ состояний, отличающихся значениями магнитного квантового числа. Нам потребуется в дальнейшем знать количество состояний с одним и тем же n, но различными l и m. Оно определяется суммированием состояний с различными m по всем значениям l:

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=1+3+\ldots+[2(n-1)+1].$$

Используя формулу суммы арифметической прогрессии, имеем

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=\frac{2(n-1)+1+1}{2}n=n^2.$$

Такова кратность вырождения уровней энергии электрона в атоме водорода, так как все эти состояния имеют одну и ту же энергию.

Имеется и все необходимое, чтобы записать полную функцию состояния атома водорода — радиальный и угловой ее сомножители известны и определяются формулами (11.8) и (10.8). Итак,

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi). \qquad (11.21)$$

Согласно выражениям (10.10) и (11.10) функции состояния $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ нормированы условием

$$\int\limits_0^\infty \int\limits_0^\pi \int\limits_0^{2\pi} |\psi|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = 1.$$

11.4. Водородоподобные системы. Водородоподобными называются все системы, состоящие из двух противоположно заряженных частиц, связанных электростатическим взаимодействием. К ним относятся одноэлектронные ионы всех атомов, позитроний (система из электрона и позитрона), антиатомы, состоящие из антипротонов и позитрона, мюоний (протон и мюон) и т. д.

Так же как и для водорода, относительное движение частиц сводится к движению одной частицы с массой, равной приведенной массе системы μ, в центрально-симметричном кулоновском поле неподвижного притягивающего центра. Потенциальная энергия частицы задается выражением

$$U = -\frac{\varkappa Z e^2}{r}$$

Запишем радиальное уравнение (10.16) для водородоподобной системы:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E + \frac{\varkappa Z e^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right] R = 0. \qquad (11.22)$$

Оно только значениями постоянных отличается от аналогичного уравнения для атома водорода. Если ввести обозначения

$$a' = \frac{\hbar^2}{\mu\varkappa Z e^2}, \quad Ry' = \frac{\mu\varkappa^2 Z^2 e^4}{2\hbar^2}, \quad \beta^2 = -\frac{E}{Ry'}$$

и сделать замену переменной r на $\rho = \frac{r}{a'}$, то придем к уравнению (11.4) в теории атома водорода.

Поэтому все результаты решения задачи об атоме водорода полностью переносятся на водородоподобные системы. Следует только во всех формулах заменить постоянные a и Ry на a' и Ry'. Например, для иона гелия He^+ ($Z=2$),

$$\mu = \frac{m_e m_{He}}{m_e + m_{He}} \approx m_e.$$

Уровни энергии определяются формулой

$$E_n = -\frac{Ry'}{n^2} \approx -\frac{Z^2 Ry}{n^2} = -\frac{4Ry}{n^2}.$$

Стационарные состояния характеризуются теми же квантовыми числами n, l и m, и они имеют тот же физический смысл. Сохраняются общий вид и структура волновых функций (с учетом замены a на a').